

## ⑫ 特 許 公 報 ( B 2 )

昭 60 - 23782

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 9/20

識別記号

C E S  
C E T

庁内整理番号

7248-4F  
7248-4F

⑭ 公告 昭和60年(1985)6月10日

発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 発泡性粒子およびその製造法

⑯ 特 願 昭55-187750

⑰ 公 開 昭57-111330

⑱ 出 願 昭55(1980)12月29日

⑲ 昭57(1982)7月10日

⑳ 発 明 者 山 本 修 奈良市中町5168の4

㉑ 出 願 人 積水化成工業株式会 奈良市南京終町1丁目25番地  
社

㉒ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

審 査 官 山 賀 敏 雄

㉓ 参 考 文 献 特開 昭49-28688 (J P, A)

1

2

## ㉔ 特許請求の範囲

1 揮発性発泡剤を含浸し、スチレン-ポリオレフィン共重合樹脂を基材樹脂とする発泡性粒子において、基材樹脂と相溶性があり常圧下250°C以上の沸点を有しかつ常温で液状の物質が基材樹脂に対して0.2~7重量%含浸されたことを特徴とする発泡性粒子。

2 液状の物質が基材樹脂に対して0.5~5.0重量%含浸されてなる特許請求の範囲第1項記載の発泡性粒子。

3 液状の物質がフタル酸エステル類、脂肪酸の二塩基酸エステル類、フマル酸もしくはマレイン酸エステル類、グリセリンエステル類またはリン酸エステル類である特許請求の範囲第1項または第2項の発泡性粒子。

4 ポリオレフィンがポリエチレンである特許請求の範囲第1~3項いずれかに記載の発泡性粒子。

5 スチレンモノマーおよびオレフィン樹脂を水性媒体中で懸濁共重合反応に付し、その際揮発性発泡剤および常圧下250°C以上の沸点を有し、かつ常温で液状の物質をそれぞれ共重合反応の前後を問わず加えて生成するスチレン-ポリオレフィン共重合樹脂に発泡剤を含浸させると共に該樹脂に対して0.2~7重量%の液状の物質を含浸させて発泡性粒子を得ることを特徴とする発泡性粒子の製造法。

## 発明の詳細な説明

この発明は発泡性粒子およびその製法に関し、ことに長時間自然放置した場合でも優れた発泡力が保持されたスチレン-ポリオレフィン共重合樹脂を基材とする発泡性粒子およびその製造法に関する。

スチレン樹脂は揮発性発泡剤のガス保持性が良いので、該発泡剤が含浸された場合には未発泡粒子および予備発泡粒子を問わず長時間放置されても優れた発泡力が保持され良質の発泡成形体が得られ、貯蔵、移送等に適している。しかしオレフィン樹脂は気体の透過性が良いためスチレン樹脂に比較して揮発性発泡剤のガス保持性が不良であり、長時間放置されると発泡力が低下し、満足な成形体を得られず、貯蔵、移送に適さないという欠点があつた。

これを改良するためにオレフィン樹脂粒子にスチレンモノマーを共重合させてスチレン樹脂のガス保持性を付加させたスチレン-ポリオレフィン共重合樹脂を基材樹脂とし、これにプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の揮発性発泡剤を含浸させ、水蒸気等の加熱媒体を用いて予備発泡粒子とし二次発泡成形に供する方法が知られている。しかしこれらの方法で予備発泡粒子の二次発泡力を維持させるためにはスチレン樹脂分の組成比率を極端に高めなければならず、この場合オレフィン樹脂特有の物性

を失ない硬くて脆いものとなる。また、スチレン樹脂分が不十分であるとガス保持性が不十分となり、貯蔵中に、或いは予備発泡時にかなりの量の揮発性発泡剤が樹脂内から逸散してしまい、更に得られた予備発泡粒子中に残留する発泡剤も経時的に逸散し、空気と置換する傾向を有する（例えば、スチレンモノマー100重量部をポリエチレン粒子70重量部に共重合させたスチレンーポリオレフィン共重合樹脂粒子に発泡剤としてブタンを含浸させた場合、予備発泡前に7.2重量%含まれた発泡剤が、予備発泡後には3.5重量%に低下し、この予備発泡粒子を常温・常圧下で放置すると24時間後には0.8重量%、1週間後には0.3重量%と低下し、1ヶ月後にはほとんど残存しない量まで低下する。）また、上記発泡剤の樹脂粒子中への含浸を容易にするため、および予備発泡粒子が生成する際の発泡速度の安定化のために、上記スチレンーポリオレフィン共重合樹脂を溶解できる溶剤または膨潤剤（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレントリクレン、パークレン、シクロヘキサン、スチレンモノマー、四塩化炭素等沸点が100～150℃前後の有機溶剤）を発泡剤と共に該樹脂粒子中に含浸させておくことも知られているが、これらもとくに予備発泡時に逸散し、予備発泡粒子中の残留分も発泡剤と同様に常温、常圧下では逸散し易い。

そのため得られたスチレンーポリオレフィン共重合樹脂の予備発泡粒子の発泡力は時間と共に低下し、それに応じて二次発泡による成形性も不良となり、得られた発泡成形品の発泡倍率も低く品質も低下するという欠点があった。よつてスチレンーポリオレフィン共重合樹脂の良質な発泡成形体を得るためには予備発泡後出来るだけ早く二次発泡成形に付す必要があり、予備発泡後長時間経過した場合には、発泡剤や溶剤または膨潤剤を追加含浸させて、予備発泡粒子の発泡力を増加させる必要があった。

これらの問題を解消するため、この発明の発明者はまず予備発泡前の揮発性発泡剤の含浸量を増加させて成形を行なつたが、この場合においても予備発泡粒子を常温、常圧下で放置すれば短時間で発泡剤が逸散してしまい、残留する発泡剤の量もやや多くなる程度にすぎず、二次発泡力の改善にはほとんど効果がないことが判明した。

更に、揮発性発泡剤として特にオレフィン樹脂に対してガス透過性の小さいフロン系の有機発泡剤を用いてみたが、この場合にも常温、常圧下で長時間に渡つて良好な二次発泡力を保持させることはできなかつた。

また、溶剤または膨潤剤の含浸量を増加させることも行なつたが、この場合にも二次発泡力を保持としては不十分であり、かつ予備発泡時に粒子の収縮を伴う不利な点が認められた。

このような種々の問題点に鑑み、この発明の発明者は更に鋭意研究した結果、スチレンーポリオレフィン共重合樹脂中に特定の液状の物質を含浸させることにより、発泡力が優れかつ二次発泡力が長時間良好に保持された発泡性粒子が得られることを見出し、この発明に到達した。

この発明によれば、揮発性発泡剤を含浸し、スチレンーポリオレフィン共重合樹脂を基材樹脂とする発泡性粒子において、基材樹脂と相溶性があり常圧下250℃以上の沸点を有しかつ常温で液状の物質が基材樹脂に対して0.2～7重量%含浸されたことを特徴とする発泡性粒子が提供される。更に、スチレンモノマーおよびオレフィン樹脂を水性媒体中で懸濁共重合反応に付し、その際揮発性発泡剤および常圧下250℃以上の沸点を有し、かつ常温で液状の物質をそれぞれ共重合反応の前後を問わず加えて生成するスチレンーポリオレフィン共重合樹脂に発泡剤を含浸させると共に該樹脂に対して0.2～7重量%の液状の物質を含浸させて発泡性粒子を得ることを特徴とする発泡性粒子の製造法が提供される。

この発明において揮発性発泡剤は、スチレンーポリオレフィン共重合樹脂と相溶性を有し、沸点が常圧下で250℃以上でかつ常温で液状の物質と共に含浸される。沸点が250℃以下のものでは予備発泡時に逸散し易く適さない。この液状の物質としてはフタル酸エステル類、脂肪酸の二塩基酸エステル類、フマル酸もしくはマレイン酸エステル類、グリセリンエステル類またはリン酸エステル類が挙げられ、具体的にはジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバテート、ジオクチルマレート、ジブチルフマレート、グリセロールトリアセテート、トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェート等が挙げられ

る。これらのうち、沸点が常圧下で300℃以上のものが好ましい。また、含浸にあたつて前述した溶剤または膨潤剤が併用されてもよい。

この発明において上記液状の物質は、上記共重合樹脂の発泡性粒子中に0.2~7重量%、好ましくは0.5~5.0重量%含浸される。発泡性粒子中に含有される液状物質の量が0.2重量%より少ないと予備発泡粒子の二次発泡力の持続期間が短かくなつて生産性の点で好ましくなく、成形体の品質も融着性の悪いものとなつて実用的製品とならない。液状物質の量が7重量%を越えると二次発泡力の持続期間もかなり長くなるが、成形時の可塑化作用が大きく成形体が大きく収縮し、品質的に不均一なものが得られるので好ましくない。

この発明に用いる揮発性発泡剤としては前述した揮発性発泡剤を含む公知のものが使用され、上記共重合樹脂中に一般に5~30重量部用いられる。

この発明におけるスチレンーポリオレフィン共重合樹脂は、ポリオレフィン粒子とスチレンモノマーを水性媒体中の懸濁下で公知の共重合条件に付して得られたものである。ポリオレフィン粒子としてはポリエチレン、ポリプロピレン等のホモ重合体及びエチレン、プロピレン等を主体とする共重合体を使用される。具体的なスチレンーポリオレフィン共重合樹脂としてはスチレンーポリエチレン共重合樹脂、スチレンーポリプロピレン共重合樹脂、スチレンーエチレンー酢酸ビニル共重合樹脂、スチレンーエチレンーアクリル酢共重合樹脂、スチレンーエチレンープロピレン共重合樹脂、スチレンーエチレンーブタジエン共重合樹脂等が挙げられる。

これら共重合樹脂のうちスチレン樹脂分が80~20重量%でポリオレフィン分が20~80重量%の組成のものが発泡性および成型品の品質上の点から適しており、スチレン樹脂分が50~70重量%でポリオレフィン分が50~30重量%であるものが好ましい。さらに上記共重合においてポリオレフィン粒子は架橋したものをを用いるのが前記液状物質含浸によつて生じる成形時の収縮を防止する点および得られた発泡成形体の耐衝撃性を向上させる点でより好ましく、共重合時に適当な架橋剤を用いてこの架橋と共重合を同時に行つてもよい。

なお、これらの各樹脂中には発泡性を阻害しな

い程度の各種添加剤、例えば難燃剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が添加されていてもよい。

この発明の発泡性粒子を製造する際、揮発性発泡剤および前記液状の物質の含浸は、それぞれ最終的にスチレンーポリオレフィン共重合樹脂中に含浸される種々の条件で行なうことができ、例えば前記共重合反応前、反応時または反応完結後に共重合水性媒体中に加えて行なつてもよく、反応後に得られた共重合樹脂を取り出した後行なつてもよい。具体的には例えば、スチレンーポリオレフィン共重合樹脂粒子、適当な水性媒質および前記液状の物質の適当量を耐圧容器に充填し、攪拌しながら揮発性発泡剤を圧入し、数時間約70℃に加温し、冷却することにより、含浸することができる。この場合の水性媒質は通常水に分散剤を加えたものが適しており、一般に水に対して分散剤0.01~5重量%の濃度のものが用いられる。この分散剤としては、部分鹼化ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルローズ、メチルセルローズ、ステアリン酸カルシウム、エチレンビスステアロアミド等の有機化合物、ピロリン酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の水に難溶性の微粉末からなる無機化合物、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤、等が挙げられこれら2種以上のものが用いられてもよい。

このようにして得られた含浸スチレンーポリオレフィン樹脂粒子は、従来のものより発泡力が優れており、ことにこれを蒸気等で予備発泡させることにより、長時間自然放置しても優れた発泡性が保持された発泡性スチレンーポリオレフィン共重合樹脂粒子が得られる。

この発明に使用する液状の物質は、従来の溶剤または膨潤剤に比較して低揮発性のため含浸後および予備発泡時の加熱蒸気によつてスチレンーポリオレフィン共重合樹脂中から逸散することはほとんどなく、ことに予備発泡粒子中に長時間にわたつて保持される。このような予備発泡粒子を二次発泡成形（ビース発泡成形）に付した場合、該液状物質が樹脂分を軟化せしめて残留する発泡剤による発泡を容易にするのみならず、金型内の発

泡粒子中に浸透してくる水蒸気の気化膨張をも容易にして二次発泡性を高める。また、生産的にも従来、長時間たつて二次発泡性不良となつた発泡粒子の場合は高圧蒸気（通常の場合 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の蒸気圧）を与えて樹脂自身に軟化性を与えて成形しなければならなかつたのに対してこの発明に使用する液状の物質を含有した発泡粒子では長期間に亘つて低い蒸気圧（ $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下の蒸気圧）でしかも短時間の加熱条件で充分良質の発泡成形体が得られ、経済的に有利である。更には過充填しなくても内部まで充分に融着した良質の発泡成形体が得られる。それゆえ、この発明の発泡性スチレンーポリオレフィン共重合樹脂粒子は予備発泡加熱による品質の不安定を生じず、移送および貯蔵に有利で大量生産にも適しており、発泡剤や溶剤または膨潤剤の従来のような追加添加も必要とせず、工業的に非常に有用である。

次にこの発明を実施例により更に詳しく説明するが、これによりこの発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

スチレンモノマー100重量部に対してポリエチレン粒子400重量部を水性懸濁中で共重合させたスチレンーポリオレフィン共重合樹脂100重量部、水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02重量部、およびジオクチルフタレート5重量部を耐圧容器に充填し、攪拌しながらボタン20重量部を圧入し、 $70^\circ\text{C}$ で5時間含浸させた後 $20^\circ\text{C}$ まで冷却し、その後耐圧容器から取り出し脱水して発泡性スチレンーポリオレフィン共重合樹脂粒子を得た。耐圧容器から取り出して30分後に蒸気発泡槽で発泡させ発泡倍数の測定を行なつた。

蒸気発泡槽に $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ の水蒸気を吹き込み、予備発泡させた場合に得られる種々の発泡倍数の予備発泡粒子の中で成形可能な発泡粒子の最高発泡倍数を求めたところ16倍であつた。同じ方法で耐圧容器から取り出して2時間後に発泡倍数を求めたところ12倍であつた。

上記の16倍の予備発泡粒子を7日後に蒸気孔を有する成形金型に充填し $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$ の加熱蒸気を60秒吹き込んで成形しその後冷却して発泡成形体を得た。その成形体は融着の良い柔軟性に富んだ良質のものであつた。

#### 比較例 1

実施例1に用いたジオクチルフタレートの代わりにトルエン5重量部を用いる以外同様にして含浸発泡、成形を行なつた。

耐圧容器から取り出して30分後予備発泡して得られた発泡粒子の最高発泡倍数は11倍であつた。同じく2時間後の最高発泡倍数は3倍であつた。7日後に11倍の予備発泡粒子を成形金型に充填して $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$ の加熱蒸気を60秒吹込んで成形して取り出したところ粒子同志の融着が行なわれず、成形体は得られなかつた。

更に $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ の加熱蒸気を75秒吹込んで成形したところ、粒子同志の融着不良はもとより粒子自体が収縮してバラバラの状態であつた。

#### 実施例 2

スチレンモノマー100重量部に対してポリエチレン粒子45重量部を水性懸濁中で共重合及び架橋させたスチレンーポリオレフィン共重合樹脂（ゲル分率21%）100重量部、水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02重量部およびジオクチルフタレート3重量部を耐圧容器に充填し、攪拌しながらボタン15重量部を圧入し実施例1と同様な条件で含浸を行なつた。

得られた発泡性スチレンーポリオレフィン共重合樹脂粒子の評価測定に際して次の項目試験を行なつた。

A 耐圧容器からとり出して30分後に発泡倍数の測定を行なつた。発泡倍数は $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ の水蒸気を吹き込んだバッチ式蒸気発泡槽内の温度が $90^\circ\text{C}$ になつてから、0、15、30、45、60、75秒後に取り出しそれぞれの子備発泡粒子の見掛け倍数でもつてあらわした。

B 取り出してから4時間後にAと同じ方法で発泡倍数を求めた。

C 取り出してから8時間後にAと同じ方法で発泡倍数を求めた。

D 発泡粒子内のジオクチルフタレート及びボタン量の経時変化を測定する為に耐圧容器から取り出して30分後に発泡する前の樹脂内のジオクチルフタレート及びボタンの定量をガスクロマトグラフィーで行ない、更に経秒毎に発泡して得られた発泡粒子内のジオクチルフタレート及びボタンの定量を発泡直後、1日後、3日後、7日後、2週間後、3週間後、4週間後に亘つ

て行なつた。

E 耐圧容器からとり出して1時間後に連続式蒸気発泡機で発泡倍数40倍の予備発泡粒子を作成し、それを常温常圧で一定時間放置した後、多数の小孔を有した400×300×50mmの成形金型に充填し0.7kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気を60秒吹き込んで成形し、その後冷却して発泡成形体を得た。この発泡成形体の品質評価を発泡粒生成後1日後、3日後、7日後、2週間後、3週間後、4週間

後に成形したものについて行なつた。

この結果を比較例2とともに対比して表1にあらわす。なお、表中、ジオクチルフタレートはDOPとして示した。

#### 5 比較例 2

ジオクチルフタレート3重量部の代わりにトルエン3重量部を用いたこと以外は実施例2と同様な条件で含浸を行ない評価試験も同様に行なつた。

表

1

試験項目	測定時期	含浸物質	発泡槽内温度が90℃になつてからの発泡時間						
			0秒	15秒	30秒	45秒	60秒	75秒	
A	取り出し30分後	実施例2	11倍	29	45	56	60	56	
		比較例2	8 "	27	42	52	56	53	
B	取り出し4時間後	実施例2	6倍	18	29	36	42	45	
		比較例2	1 "	12	21	26	30	31	
C	取り出し8時間後	実施例2	2倍	13	22	29	33	36	
		比較例2	0 "	2	13	20	23	24	

試験項目 D

実施例	発泡前		発泡時間	発泡直後		1 日後		3 日後		7 日後		2週間後		3週間後		4週間後	
	DOP	ブタン		DOP	ブタン	DOP	ブタン	DOP	ブタン	DOP	ブタン	DOP	ブタン	DOP	ブタン	DOP	ブタン
2	28%	63%	0秒	2.7%	3.9	2.7	1.1	2.5	1.0	2.4	0.9	2.2	0.7	2.0	0.5	1.8	0.3
			15	2.6	3.6	2.6	0.9	2.4	0.9	2.3	0.8	2.0	0.6	1.8	0.4	1.7	0.2
			30	2.5	3.3	2.5	0.8	2.4	0.8	2.2	0.7	1.9	0.6	1.7	0.3	1.5	0.1
			45	2.5	2.9	2.4	0.8	2.2	0.7	2.0	0.6	1.8	0.5	1.5	0.3	1.3	0.1
			60	2.4	2.6	2.3	0.7	2.0	0.6	1.9	0.6	1.7	0.5	1.4	0.2	1.2	0
			75	2.3	2.2	2.2	0.6	1.9	0.6	1.7	0.5	1.5	0.4	1.3	0.2	1.1	0
比較例2	トルエン	ブタン		トルエン	ブタン	トルエン	ブタン	トルエン	ブタン	トルエン	ブタン	トルエン	ブタン	トルエン	ブタン	トルエン	ブタン
			0	1.8	3.7	1.1	0.9	1.0	0.8	0.9	0.7	0.7	0.7	0.6	0.4	0.4	0.3
			15	1.7	3.5	1.0	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.1
			30	1.6	3.2	0.9	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.4	0.5	0.3	0.3	0.2	0
			45	1.4	2.9	0.7	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3	0.4	0.2	0.2	0.1	0
			60	1.3	2.5	0.6	0.5	0.4	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0
			75	1.2	2.1	0.6	0.5	0.4	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0

試験項目 E

	成形体の品質評価 (経時変化)					
	1日	3日	7日	2週間	3週間	4週間
実施例2	○	○	○	○	○	○
比較例2	○	○	△	×	×	×

判定 ○発泡成形体の外観、内部融着とも良好  
△発泡成形体の外観はやや劣る。

×発泡成形体の外観、内部陸着とも不良

表1に示される通り、この発明の発泡性粒子は、従来の溶剤（トルエン）を含浸したものに比して種々の条件において高い発泡力を有する。また試験Dの結果に示されるように、予備発泡されたこの発明の発泡性粒子中の揮発性発泡剤（ブタン）は発泡時に半減し、更に発泡後においていずれも極端に減少する傾向を示し、また溶剤（トルエン）も同様な傾向を有するのに対し、ジオクチルフタレート<sup>10</sup>の減少割合は少なく長期間にわたって保持されていることがわかる。（第1図参照）。

さらに試験項目Eから、ジオクチルフタレートが保持された予備発泡粒子の発泡性は良好であり、長時間にわたって良質な発泡成形体が得られることが示されている。

#### 実施例 3

スチレンモノマー100重量部に対してポリエチレン粒子100重量部を水性懸濁中で共重合及び架橋させたスチレン-ポリエチレン共重合樹脂（ゲル分率33%）100重量部、水300重量部、ジオクチルアジペート3重量部、およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02重量部を耐圧容器に充填し、攪拌しながらブタン18重量部を圧入し実

施例1と同様な条件で含浸を行なった。

評価測定を次の項目で行なった。

A'…実施例2のAと同様な方法。

B'… // B //

C'… // C //

D'…耐圧容器から取り出して30分後にバッチ式発泡槽で槽内の温度が90℃になつてから30秒間発泡して得られた発泡粒子を経日毎に発泡粒子内のジオクチルアジペートをガスクロマトグラフィーで定量した。

E'…耐圧容器からとり出して1時間後に連続式蒸気発泡機で発泡倍数30倍の予備発泡粒子を作成し、24時間、常温で熟成した後、実施例2のEと同様な方法で成形を行ない、品質評価をした。

この結果を比較例3とともに対比して表2に示した。なお表中、ジオクチルアジペートはDOAとして示した。

#### 比較例 3

ジオクチルアジペート3重量部の代わりにスチレンモノマー3重量部を用いたこと以外は実施例3と同様な条件で含浸を行ない評価試験も同様に行なった。

表 2

試験項目	測定時間		含浸物質	発泡槽内の温度が90℃になつてからの発泡時間					
				0秒	15	30	45	60	75
A	取り出し30分後	実施例3 比較例3	DOA スチレンモノマー	15倍	36	50	56	48	40
				17	37	50	54	51	42
B	取り出し4時間後	実施例3 比較例3	DOA スチレンモノマー	8	19	27	32	36	34
				3	13	21	25	27	25
C	取り出し8時間後	実施例3 比較例3	DOA スチレンモノマー	4	13	21	25	28	26
				0	2	8	11	14	15

#### 試験項目 D

発泡時間30秒間の発泡粒子内のDOA、  
スチレンモノマー量の経時変化

	発泡前	発泡直後	1日後	3日後	7日後	2週間後	3週間後	4週間後
実施例3	2.6%	2.4	2.3	2.2	2.0	1.8	1.5	1.3
比較例3	2.5%	1.7	1.4	1.0	0.7	0.5	0.4	0.3

#### 試験項目 E'

	成形体の品質評価（経時変化）					
	1日	3日	7日	2週間	3週間	4週間
実施例3	○	○	○	○	△	△
比較例3	○	△	×	×	×	×

判定：実施例2のEに同じ

このように実施例3および比較例3と同様、この発明の発泡性粒子の発泡力およびその保持性がよく、長時間後においても良質な発泡成形体が得られることがわかる。

#### 実施例 4

スチレンモノマー100重量部に対してポリエチレン粒子65部を水性懸濁中に共重合させたスチレン-ポリエチレン共重合樹脂100重量部、水300重量部、沸点340°C (760mm Hg) のジブチルフタレート3重量部、およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.03重量部を耐圧容器に充填し、10 攪拌しながらボタン12重量部を圧入し、実施例1と同様な条件で含浸を行なった。

耐圧容器から取り出して1時間後に30倍に発泡した予備発泡粒子を常温で24時間熟成した後、発泡粒子内のジブチルフタレート量をガスクロで発泡粒子生成後発泡直後、1日目、7日目、2週間に15 定量し、更にその発泡粒子を用いて実施例2のEと同様な条件で成形を行ない品質評価を行なった。

#### 比較例 4

DBP (ジブチルフタレート) 8重量部の代わりに沸点220°C (760mm Hg) のジエチルマレート8重量部を用いたこと以外は実施例4と同様な条件で含浸成形を行ない評価試験を実施例4と同様に25 して行なった。

実施例4および比較例4の結果を次表に示す。

発泡倍数30倍の発泡粒子内のジブチルフタレートおよびジエチルマレート量の経時変化

	発泡前	発泡直後	1日後	7日後	2週間後
実施例4	7.0%	6.7	6.6	6.3	5.9
比較例4	6.5%	5.3	4.7	4.0	3.6

	成形体の品質評価 (経時変化)		
	1 日 後	7 日 後	2 週 間 後
実施例 4	○	○	○
比較例 4	○	△	×

判定基準：実施例2のEと同じ

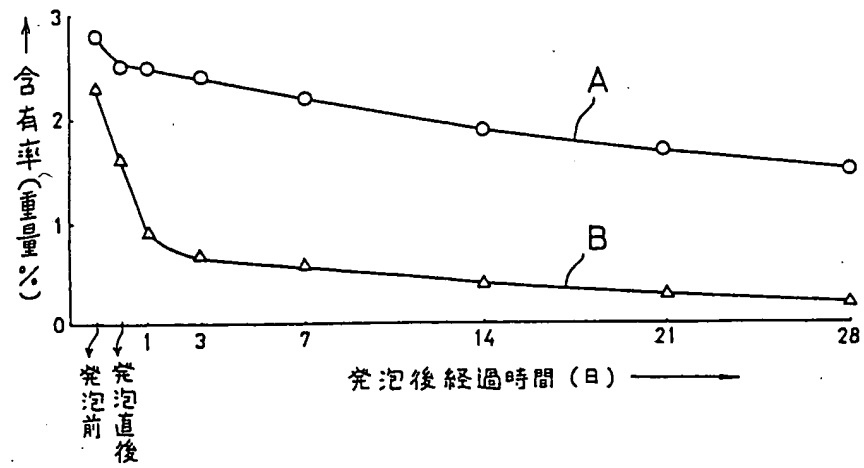
このように、沸点250°C以下のジエチルマレートを15 用いると発泡力の保持性が不良で、良好な成形体が長時間放置後に得られないことが判明した。

#### 図面の簡単な説明

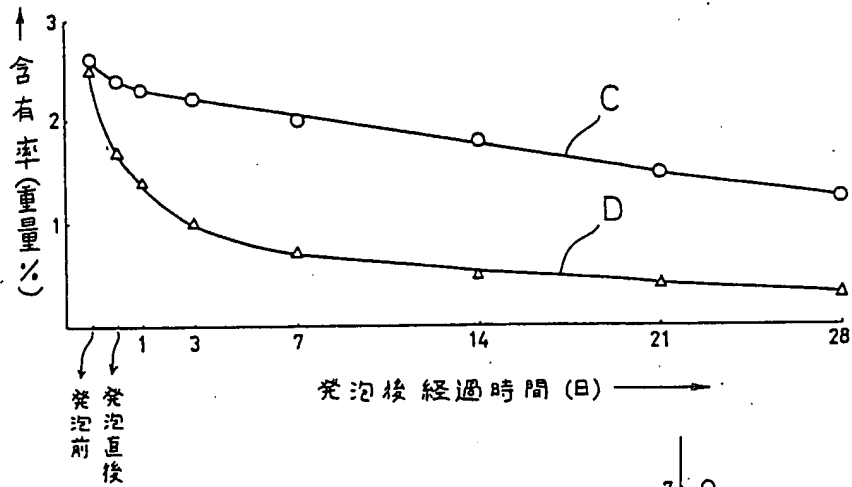
第1図は実施例2および比較例2における試験項目Dの発泡時間30秒の発泡粒子中におけるジオクチルフタレートおよびトルエン含有量の経時変化を示す図であり、第2図は実施例3および比較例3における試験項目D'の発泡時間30秒の発泡粒子中のジオクチルアジペートおよびスチレンモノマー含有量の経時変化を示す図であり、第3図は実施例4および比較例4における発泡粒子中のジブチルフタレートおよびジエチルマレートの含有量の経時変化を示す図である。

A……ジオクチルフタレート、B……トルエン、C……ジオクチルアジペート、D……スチレンモノマー、E……ジブチルフタレート、F……ジエチルマレート。

第1図



第2図



第3図

